

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 32 30 087 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 32 30 087.5
㉑ Anmeldetag: 13. 8. 82
㉒ Offenlegungstag: 16. 2. 84

⑤ Int. Cl. 3:
C 07 D 213/46

C 07 D 307/38
C 07 D 307/52
C 07 D 309/08
C 07 D 309/22
C 07 D 335/02
C 07 D 319/08
A 01 N 35/08
A 01 N 43/34
A 01 N 43/48
A 01 N 43/72
A 01 N 43/00

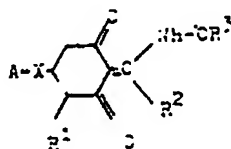
DE 32 30 087 A 1

㉗ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉘ Erfinder:
Jahn, Dieter, Dr., 6803 Edingen-Neckarhausen, DE;
Becker, Rainer, Dr., 6520 Bad Duerkheim, DE; Goetz,
Norbert, Dr., 6520 Worms, DE; Keil, Michael, Dr.,
6700 Ludwigshafen, DE; Wuerzer, Bruno, Dr., 6701
Otterstadt, DE

⑤4 Cyclohexan-1,3-dion-derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses

Die vorliegende Erfindung betrifft Cyclohexan-1,3-dionderivate der Formel



in der R¹, R², R³, A und X die in der Beschreibung genannten Bedeutungen haben, Verfahren zur Herstellung dieser Verbindung und ihre Verwendung zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses.
(32 30 087)

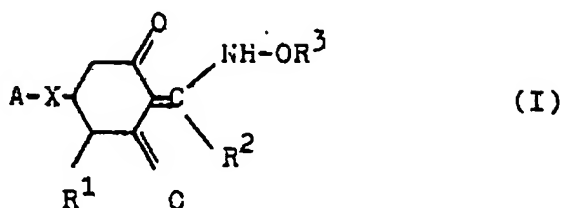
DE 32 30 087 A 1

BASF Aktiengesellschaft

O. Z. 0050/36094

Patentansprüche

1. Cyclohexan-1,3-dion-derivate der Formel



in der

A einen 4- bis 7-gliedrigen Heterocyclus, der bis zu 4 Heteroatome aus der Gruppe, bestehend aus O, S und N und/oder eine Oxo- oder Thioxogruppe enthalten, gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxy oder Phenyl substituiert und mit einem Aromaten kondensiert sein kann,

X eine Alkylenkette mit bis zu 5 C-Atomen oder eine Alkenylenkette mit bis zu 5 C-Atomen und bis zu 2 Doppelbindungen, die gegebenenfalls ein Schwefel- oder Sauerstoffatom oder eine Sulfinyl- oder Sulfonylgruppe enthalten und durch 2 Alkylgruppen und Chlor substituiert sein können,

mit der Maßgabe, daß X keine reine gesättigte Kohlenstoffkette ist, wenn A ein nichtaromatischer heterocyclischer Rest mit maximal einer Doppelbindung und 1 oder 2 Heteroatomen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel ist,

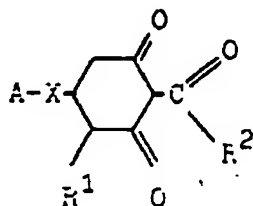
R¹ Wasserstoff, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methyl oder Cyano,

316/82 H/ro 12.08.82

- R^2 Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen und
 R^3 Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen, Alkenyl mit 3 oder 4 C-Atomen, Halogenalkenyl mit 3 oder 4 C-Atomen und 1 bis 3 Halogensubstituenten oder Propargyl bedeuten,

und Salze dieser Verbindungen.

2. Verfahren zur Herstellung eines Cyclohexan-1,3-dionderivates der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der Formel



(II)

in der
A, X, R^1 und R^2 die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben,

- a) mit einer Ammoniumverbindung der Formel $R^3O-NH_3^+Y^-$, in der R^3 die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen hat und Y ein Anion bedeutet, in einem inerten Verdünnungsmittel gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser bei einer Temperatur zwischen 0 und 80°C in Gegenwart einer Base oder

- b) mit einem gegebenenfalls in wäßriger Lösung vorliegenden Hydroxylamin der Formel R^3O-NH_2 , in der R^3 die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen hat, in einem inerten Lösungsmittel umgesetzt.

13.08.82

3230087

BASF Aktiengesellschaft

- 3 -

O. Z. 0050/36094

3. Herbizid, enthaltend ein Cyclohexan-1,3-dionderivat
der Formel I gemäß Anspruch 1.
4. Herbizid, enthaltend inerte Zusatzstoffe und ein Cyclo-
hexan-1,3-dionderivat der Formel I gemäß Anspruch 1.
5. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwachs-
tums, dadurch gekennzeichnet, daß man die unerwünsch-
ten Pflanzen oder von unerwünschtem Pflanzenwachstum
freizuhaltende Fläche mit einer herbizid wirksamen
Menge eines Cyclohexan-1,3-dionderivates der Formel I
gemäß Anspruch 1 behandelt.

15

20

25

30

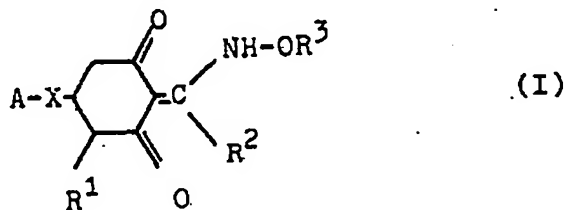
35

Cyclohexan-1,3-dion-derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses

- 5 Die Erfindung betrifft Cyclohexan-1,3-dion-derivate, Verfahren zu ihrer Herstellung, sowie Herbizide, die diese Verbindungen als Wirkstoff enthalten.

Es ist bekannt, Cyclohexan-1,3-dion-derivate zur Bekämpfung von unerwünschten Gräsern in breitblättrigen Kulturen anzuwenden (DE-OS 24 39 104).

Es wurde gefunden, daß Cyclohexan-1,3-dion-derivate der Formel



In der

- A einen 4- bis 7-gliedrigen Heterocyclus, der bis zu 4 Heteroatome aus der Gruppe bestehend aus O, S und N und/oder eine Oxo- oder Thioxogruppe enthalten, gegebenenfalls durch Alkyl, Alkoxy oder Phenyl substituiert und mit einem Aromaten kondensiert sein kann,
- X eine Alkylenkette mit bis zu 5 C-Atomen oder eine Alkenylenkette mit bis zu 5 C-Atomen und bis zu 2 Doppelbindungen, die gegebenenfalls ein Schwefel- oder Sauerstoffatom oder eine Sulfinyl- oder Sulfonylgruppe enthalten und durch 2 Alkylgruppen und Chlor substituiert sein können,

mit der Maßgabe, daß X keine reine gesättigte Kohlenstoffkette ist, wenn A ein nichtaromatischer heterocyclischer Rest mit maximal einer Doppelbindung und 1 oder 2 Heteroatomen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel ist,

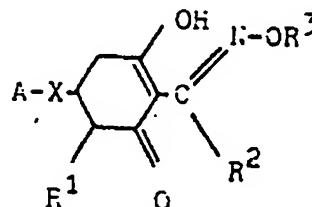
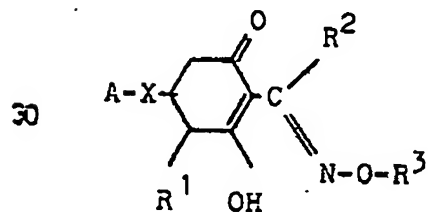
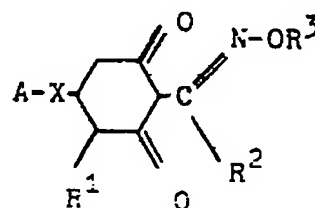
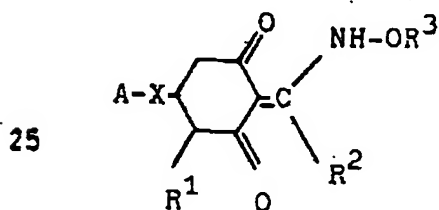
R^1 Wasserstoff, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methyl oder Cyano,

R^2 Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen und

R^3 Alkyl mit 1 bis 3 C-Atomen, Alkenyl mit 3 oder 4 C-Atomen, Halogenalkenyl mit 3 oder 4 C-Atomen und 1 bis 3 Halogensubstituenten oder Propargyl bedeuten,

und Salze dieser Verbindungen gegen Gräser herbizid wirksam sind und sowohl breitblättrige Kulturpflanzen und monokotyle Kulturen, welche nicht zur Familie der Gräser (Gramineen) zählen, als auch überraschenderweise Getreide nicht oder nur wenig schädigen.

Die Verbindungen der Formel I können in mehreren Formen auftreten, die alle vom Patentanspruch umfaßt werden:



A in Formel I bedeutet einen 4- bis 7-gliedrigen Heterocyclus, der bis zu 4 Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O, S und N und/oder eine Oxo- oder

Thioxogruppe enthalten und durch Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkoxy mit 1 bis 4 C-Atomen oder Phenyl einfach oder mehrfach substituiert sein kann, beispielsweise Furyl, Thiényl, Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Triazolyl, Tetrazolyl, Oxazolyl, Isoxazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl, Pyridazinyl, Pyridonyl, Tetrahydropyranyl, Dihydropyranyl, Thiazolinyl, Thiadiazolinyl, Dihydrothiopyranyl, Dioxanyl, 5-Methyl-fur-2-yl, 1-Methyl-imidazol-2-yl, 3,5-Dimethylpyrazolyl, 1-Methyl-1,2,3,4-tetrazol-5-yl, 1-Phenyl-1,2,3,4-tetrazol-5-yl, 3-Methyl-isoxazol-5-yl, 4-Methyl-thiazol-2-yl, 2-Thioxo-5-methylthiadiazolin-3-yl, 1,3-Dimethylindol-2-yl, 4,6-Dimethylpyrimidin-2-yl, 4-Methyl-tetrahydropyran-3-yl, 5,5-Dimethyl-1,3-dioxan-2-yl.

15

Diese Heterocyclen können auch mit einem Aromaten kondensiert werden. Beispiele hierfür sind Benzthiazolyl, Benzoxazolyl, Indolyl, Benzpyrazolyl, Benzimidazolyl, Benztriazolyl, Chinolyl, Isochinolyl, Benzopyridazinyl, Benzopyrimidyl, Benzopyrazinyl, Benzofuryl, Benzothienyl.

20

X in Formel I kann z.B. folgende Bedeutungen haben: $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)-$, $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{Cl})=\text{C}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$, $-\text{S}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, $-\text{S}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$, $-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$.

30

R^2 in Formel I steht für unverzweigte oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, d.h. für Methyl,

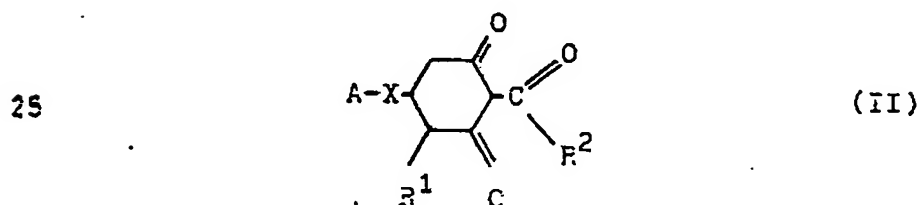
35

Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl.

Reste für R^3 in Formel I sind Propargyl, Alkyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, Alkenyl mit 3 oder 4 C-Atomen oder Halogenalkenyl mit 3 oder 4 C-Atomen, das bis zu drei Halogensubstituenten enthalten kann, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Allyl, 1-Chlorprop-1-en-3-yl, 2-Chlorprop-1-en-3-yl, 1,3-Dichlorprop-1-en-3-yl, 1,1,2-Trichlorprop-1-en-3-yl.

Als Salze der Verbindungen der Formel I kommen beispielsweise die Alkalimetallsalze, insbesondere die Kalium- oder Natriumsalze, Erdalkalimetallsalze, insbesondere Calcium-, Magnesium- oder Bariumsalze, Mangan-, Kupfer-, Zink- oder Eisensalze sowie Ammonium- und Phosphoniumsalze in Betracht.

Die Verbindungen der Formel I können durch Umsetzung von Verbindungen der Formel



in der A, X, R^1 und R^2 die obengenannten Bedeutungen haben, mit Hydroxylaminderivaten R^3O-NH_2Y , in der R^3 die obengenannten Bedeutungen hat und Y ein Anion bedeutet, erhalten werden.

Man führt die Reaktion zweckmäßigerweise in heterogener Phase in einem inerten Verdünnungsmittel bei einer Tempe-

Temperatur zwischen 0 und 80°C oder zwischen 0°C und dem Siedepunkt des Reaktionsgemisches in Gegenwart einer Base durch. Geeignete Basen sind beispielsweise Carbonate, Hydrogencarbonate, Acetate, Alkoholate, Hydroxide oder Oxide von Alkali- oder Erdalkalimetallen, insbesondere von Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium. Außerdem können auch organische Basen, wie Pyridin oder tertiäre Amine, Verwendung finden.

- 10 Die Umsetzung verläuft besonders gut in einem pH-Bereich von 2 bis 9, insbesondere von 4,5 bis 5,5. Die Einstellung des pH-Bereichs erfolgt zweckmäßigerweise durch Zusatz von Acetaten, beispielsweise Alkalimetallacetaten, insbesondere von Natrium- oder Kaliumacetat oder einer
- 15 Mischung aus beiden Salzen. Alkalimetallacetate werden beispielsweise in Mengen von 0,5 bis 2 Mol, bezogen auf die Ammoniumverbindung der Formel R^3O-NH_3Y , zugesetzt.

20 Als Lösungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfoxid, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, Benzol, gegebenenfalls chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Chloroform, Dichlorethan, Hexan, Cyclohexan, Ester, wie Essigsäureethylester, Ether, wie Dioxan, Tetrahydrofuran, geeignet.

25 Die Umsetzung ist nach wenigen Stunden beendet, das Reaktionsprodukt kann dann durch Einengen der Mischung, Zugabe von Wasser und Extraktion mit einem unpolaren Lösungsmittel, wie Methylenchlorid, und Abdestillieren des Lösungsmittels unter vermindertem Druck isoliert werden.

30

Die Verbindungen der Formel I können außerdem durch Umsetzen der Verbindungen der Formel II mit Hydroxylaminen der Formel R^3O-NH_2 , in der R^3 die obengenannten Bedeutungen hat, in inerten Verdünnungsmitteln bei einer Temperatur zwischen 0°C und dem Siedepunkt des Reaktionsge-

35

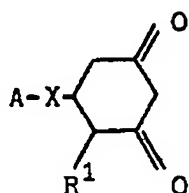
misches, insbesondere zwischen 15 und 70°C, erhalten werden. Gegebenenfalls kann das Hydroxylamin als wäßrige Lösung eingesetzt werden.

- 5 Geeignete Lösungsmittel für diese Umsetzung sind beispielsweise Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, Cyclohexanol, gegebenenfalls chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Hexan, Cyclohexan, Methylenchlorid, Toluol, Dichlorethan, Ester, wie Essigsäureethylester, Nitrile,
10 wie Acetonitril, cyclische Ether, wie Tetrahydrofuran.

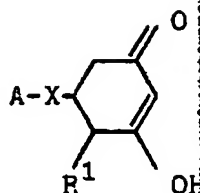
- Die Alkalimetallsalze der Verbindungen der Formel I können durch Behandeln dieser Verbindungen mit Natrium- oder Kaliumhydroxid in wäßriger Lösung oder in einem organischen Lösungsmittel, wie Methanol, Ethanol, Aceton, erhalten werden. Auch Natrium- und Kaliumalkoholate können
15 als Basen dienen.

- Die anderen Metallsalze, z.B. die Mangan-, Kupfer-, Zink-,
20 Eisen-, Calcium-, Magnesium- und Bariumsalze können aus den Natriumsalzen durch Reaktion mit den entsprechenden Metallchloriden in wäßriger Lösung hergestellt werden. Ammonium- und Phosphoniumsalze können durch Umsetzung von Verbindungen der Formel I mit Ammonium- oder Phosphoniumhydroxiden gegebenenfalls in wäßriger Lösung hergestellt
25 werden.

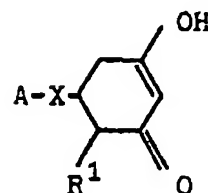
- Die Verbindungen der Formel II können aus Cyclohexan-1,3-dionen der Formel III, die auch in den tautomeren Formeln IIIa und IIIb vorliegen können,
30



(III)



(IIIa)



(IIIb)

5 nach literaturbekannten Methoden (Tetrahedron Letters, 29,
10 2491 (1975)) hergestellt werden.

Es ist auch möglich, Verbindungen der Formel II über die
Zwischenstufe der Enolester, die bei der Umsetzung von Ver-
bindungen der Formel II eventuell als Isomerengemische an-
15 fallen und in Gegenwart von Imidazol- oder Pyridinderiva-
ten umgelagert werden (JP-OS 79/063052), herzustellen.

Zu den Verbindungen der Formel III gelangt man nach lite-
raturbekannten Verfahren, wie dies aus folgendem Schema
20 hervorgeht:

25

30

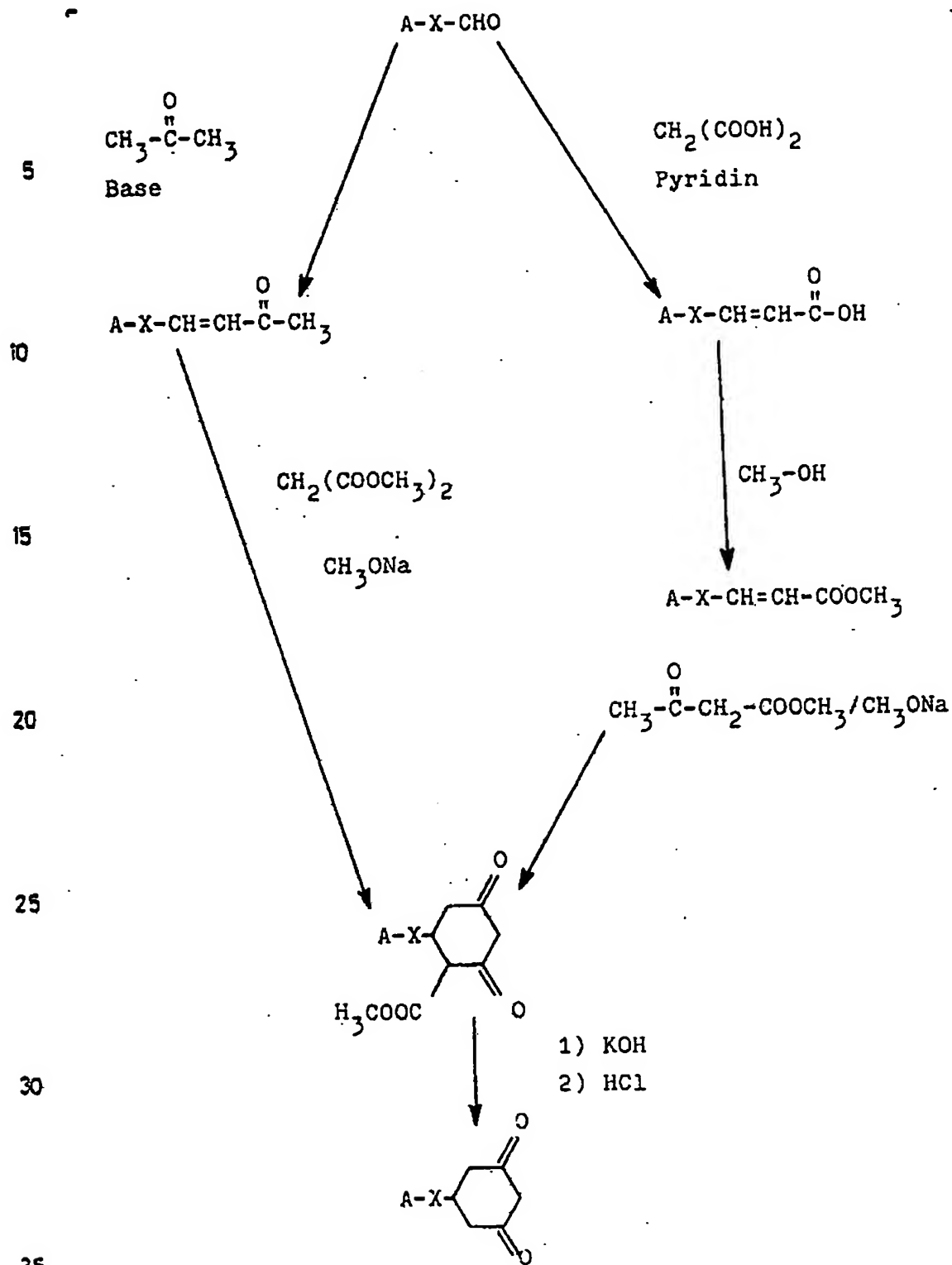
35

3230087

BASF Aktiengesellschaft

- 8 - 11.

O.Z. 0050/36094

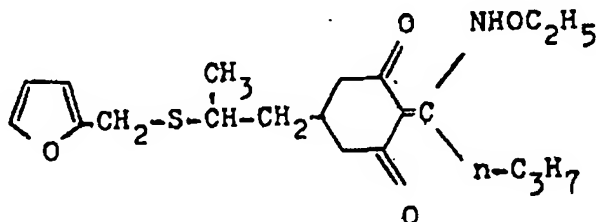


Die Aldehyde der Formel A-X-CHO sind ebenfalls nach literaturbekannten Methoden, z.B. durch Reduktion von entsprechenden Estern und Nitrilen, Oxidation von Alkoholen, Spaltung von Acetalen, Addition an α,β -ungesättigte Aldehyde zugänglich.

Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der Cyclohexan-1,3-dion-derivate der Formel I. In den Beispielen verhalten sich Gewichtsteile zu Volumenteilen wie Kilogramm zu Liter.

Beispiel 1

5,0 Gewichtsteile 2-Butyryl-5-(2-fur-2-ylmethylthio-n-propyl)-cyclohexan-1,3-dion, 1,5 Gewichtsteile Ethoxyammoniumchlorid und 1,3 Gewichtsteile wasserfreies Natriumacetat in 70 Volumenteilen Ethanol werden bei Raumtemperatur 12 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abdestilliert, der Rückstand mit 100 Volumenteilen Wasser und 100 Volumenteilen Methylenchlorid verrührt, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit 70 Volumenteilen Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Man erhält 2-(1-Ethoxyaminobutyliden)-5-(2-fur-2-ylmethylthio-n-propyl)-cyclohexan-1,3-dion vom $n_D^{31} = 1,5366$ mit folgender Struktur



$\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{NO}_4\text{S}$ (380)

ber.:	C 63,30	H 7,70	N 3,69	S 8,45
gef.:	C 63,6	H 7,6	N 3,9	S 8,2

5 Beispiel 2

10 Gewichtsteile 2-Butyryl-5-[2-(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-ethyl]-cyclohexan-1,3-dion werden mit 2,5 Gewichtsteilen Allyloxyamin in 100 Volumenteilen Ethanol bei Raumtemperatur 12 Stunden gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog Beispiel 1. Man erhält 8,8 Gewichtsteile 2-(Allyloxyaminobutyliden)-5-[2-(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-ethyl]-cyclohexan-1,3-dion vom $n_D^{28} = 1,5329$ (Verbindung Nr. 2).

15

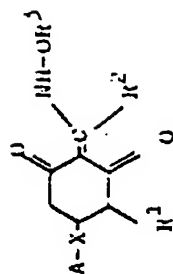
Die folgenden Verbindungen erhält man in gleicher Weise:

20

25

30

35



Ver- breitung Nr.	A	X	R ¹	R ²	R ³	Physikal. Daten
3	3,4-Dimethyl pyrazol-1-yl	-CH ₂ -CH ₂ -	H	n-Propyl	Ethyl	$n_D^{28} = 1,5302$
4	"	"	H	"	-CH ₂ -CH=CH-OH	$n_D^{32} = 1,5392$
5	"	"	H	"	n-Propyl	$n_D^{32} = 1,5210$
6	"	"	H	"	Propargyl	$n_D^{32} = 1,5370$
7	"	"	H	"	Methyl	$n_D^{32} = 1,5297$
8	Pyrazol-1-yl	"	H	"	Ethyl	$n_D^{21} = 1,5321$
9	"	"	H	"	Allyl	$n_D^{21} = 1,5370$
10	But-2-yl	-CH-CH-	H	"	"	$n_D^{31} = 1,5605$
11	"	"	H	"	Ethyl	$n_D^{31} = 1,5525$

Ver- bindung Nr.	A	X	R ¹	R ²	R ³	Physikal. Daten
12	Mur-2-yl	-CH=C(CH ₃)-	II	n-Propyl	Ethyl	n _D ²² = 1,5608
13	Mur-2-yl	-CH=C(CH ₃)-	II	n-Propyl	Allyl	n _D ²² = 1,5683
14	Imidazol-1-yl	-CH(CH ₃)CH ₂ -	II	Ethyl	"	
15	"	"	II	"	Ethyl	
16	1,2,4-Triazol-1-yl	-CH(CH ₃)CH ₂ -	II	n-Propyl	Ethyl	n _D ³⁶ = 1,5067
17	"	"	II	"	Allyl	
18	"	"	II	Ethyl	Ethyl	
19	"	"	II	"	Allyl	
20	Pyrid-3-yl	-CH=C(CH ₃)-	II	n-Propyl	"	n _D ²⁷ = 1,5706
21	"	"	II	"	Ethyl	n _D ²⁷ = 1,5662
22	"	"	II	"	Propargyl	n _D ²⁷ = 1,5780
23	"	"	II	"	-CH ₂ -CH-CHCl	
24	"	-CH-C(CH ₃)-CH-C(CH ₃)-	II	"	Ethyl	n _D ³⁶ = 1,5743
25	Pyrid-3-yl	-CH-C(CH ₃)-CH-C(CH ₃)-	II	n-Propyl	Allyl	n _D ³⁶ = 1,5725

Ver- bindung Nr.	A	X	H ¹	H ²	H ³	Physikal. Daten
26	Tetrahydro- 3-yl	-CH=C(CH ₃)-	COOCH ₃	n-Propyl	Allyl	
27	"	"	COOCH ₃	"	Ethyl	
28	"	"	H	"	"	
29	"	"	H	"	Allyl	
30	"	"	H	"	-CH ₂ -CH=CHCl	
31	5,6-Dihydro-2H- pyran-3-yl	"	H	"	Ethyl	
32	"	"	H	"	Allyl	
33	Tetrahydro- 2-yl	-CH ₂ -O-CH(CH ₃)-	H	"	"	
34	"	"	H	"	Ethyl	
35	5,6-Dihydro-2H- thiopyran-3-yl	-CH=C(CH ₃)-	H	"	"	
36	"	"	H	"	Allyl	
37	5,6-Dihydro-2H- thiopyran-yl	-CH=C(CH ₃)-	H	n-Propyl	Propargyl	
38	2-Thiono-5-methyl- 1,3,4-thiadiazolin- 3-yl	-CH(CH ₃)-CH ₂ -	H	"	Allyl	Pp: 114-118°C
39	2-Thiono-5-methyl- 1,3,4-thiadiazolin- 3-yl	-CH(CH ₃)-CH ₂ -	H	n-Propyl	Ethyl	Pp: 114-118°C
40	4,5-Dihydrothiazol- 2-yl	-S-CH(CH ₃)-CH ₂ -	H	"	"	
41	"	"	H	"	Allyl	

Ver- bindung Nr.	A	25	20	24	23	Physikal. Daten
	X	R ¹	R ²	R ³		
42	1-Phenyltetrazol-5-yl	H	n-Propyl	Allyl		
43	"	H	"	Ethyl		
44	1-Methyltetrazol-5-yl	H	"	"		
45	"	H	"	Allyl		
46	3-Methylisoxazol-5-yl	H	"	"		$n_D^{23} = 1,5238$
47	"	H	"	Ethyl		$n_D^{23} = 1,5192$
48	"	COOCH ₃	"	"		$n_D^{23} = 1,5119$
49	2-Methylthiazol-4-yl	H	"	"		
50	"	H	"	Allyl		
51	"	H	"	"		
52	"	H	"	Ethyl		
53	Pyrid-2-yl	H	n-Propyl	Ethyl		$n_D^{30} = 1,5562$
54	"	H	"	Allyl		
55	4,6-dimethyl- pyrimidin-2-yl	H	n-Propyl	Allyl		
56	"	H	"	Ethyl		Sp: 53-59°C
57	"	COOCH ₃	Ethyl	"		$n_D^{30} = 1,5567$
58	"	COOCH ₃	"	Allyl		$n_D^{30} = 1,5560$
59	"	H	"	"		
60	"	H	"	Ethyl		

Ver- bindung Nr.	A	X	R ¹	R ²	R ³	Physikal. Daten
61	5,5-Dimethyl-1,3- -dioxan-2-yl	-CCl-C(CH ₃)-	H	n-Propyl	Ethyl	
62	"	"	H	"	Allyl	
63	Benztiazol-2-yl	-S-CH ₂ -CH ₂ -	H	"	"	
64	"	"	H	"	Ethyl	
65	Benztiazol-2-yl	"	H	"	"	
66	"	"	H	"	Allyl	
67	1,3-Dimethylimidol-2-yl	-CH ₂ -	H	"	Ethyl	
68	"	-CH ₂ -	H	"	Allyl	
69	4,6-Dimethylpyrimidin- -2-yl	-S-CH ₂ -CH ₂ -	CN	Ethyl	"	²⁹ _D = 1,5683
70	"	"	CH	"	Ethyl	³⁰ _D = 1,5641
71	Fur-2-yl	-CH=C(CH ₃)-	H	n-Propyl	Propyl	Pp: 56-57°C
72	"	"	H	"	Propargyl	²⁷ _D = 1,5699
73	"	"	H	"	-CH ₂ -CH=CHCl	²⁷ _D = 1,5708

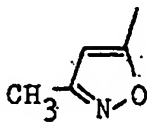
¹H-NMR-spektroskopische Daten: Chemische Verschiebung in δ -Werten (ppm) in CDCl_3 , bezogen auf Tetramethylsilan als innerem Standard.

5 Abkürzung für Signalstrukturen:

s = Singulett,

d = Dublett,

q = Quartett

10	Verbindung Nr.	-NH-O-CH ₂ -		
	46	4,1 (q)		2,25 (s)
	47	4,5 (d)	"	2,23 (s)
15	48	4,1 (q)	"	2,30 (s)
	61	4,12 (q)	-CCl=C(CH ₃)-	1,88 (s)
	62	4,55 (d)	"	1,88 (s)

20 Die Cyclohexandionderivate der Formel I können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentigen wässrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

30 Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Xylol,

35

Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser, in Betracht.

Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulvern, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkali- und Erdalkalisalze der Dibutylnaphthalinsulfonsäure, Laurylethersulfat, Fettalkoholsulfate, fettsaure Alkali- und Erdalkalisalze, Salze sulfatierter Hexadecanole, Heptadecanole, Octadecanole, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykoether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenoläther, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykoether, Tributylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkyl-

ether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoetheracetal, Sorbitester, Lignin, Sulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

- 5 Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

- 10 Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an festen Trägerstoffen hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löss, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und
- 15 Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

20

Die Formulierungen enthalten zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gewichtsprozent, Wirkstoff.

- 25 Beispiele für Formulierungen sind:

- I. Man vermischt 90 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 1 mit 10 Gewichtsteilen N-Methyl- γ -pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.
- 30
- II. 10 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 2 werden in einer Mischung gelöst, die aus 90 Gewichtsteilen Xylol, 6 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis
- 35 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-mono-ethanol-

amid, 2 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecyl-benzol-sulfonsäure und 2 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht.

5

III. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 8 werden in einer Mischung gelöst, die aus 60 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht.

10

IV. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 9 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanol, 65 Gewichtsteilen einer Mineralöl-fraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

15

20

V. 80 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 3 werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin-sulfonsäure, 10 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfat-Ablauge und 7 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen.

25

30

VI. 5 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 13 werden mit 95 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 5 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

35

VII. 30 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 46 werden mit einer Mischung aus 92 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gewichtsteilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit.

VIII. 20 Teile der Verbindung Nr. 47 werden mit 2 Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 2 Teilen Natriumsalz eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates und 68 Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.

Die Applikation kann im Vorauf- oder im Nachaufverfahren erfolgen. Vorzugsweise werden die neuen Wirkstoffe bzw. diese enthaltende Mittel nach dem Auflaufen der unerwünschten Pflanzen ausgebracht. Sie sind Wirkstoffe für gewisse Kulturpflanzen weniger verträglich, so können auch Ausbringungstechniken angewandt werden, bei welchen die herbiziden Mittel mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt werden, daß die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe auf die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen oder die unbedeckte Bodenfläche gelangen (post-directed, lay-by).

Die Aufwandmengen an Wirkstoff betragen je nach Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadium 0,05 bis 5 kg/ha, vorzugsweise 0,1 bis 2,0 kg/ha.

Die Wirkung der Cyclohexan-1,3-dionderivate der Formel I auf das Wachstum von erwünschten und unerwünschten Pflanzen läßt sich durch Gewächshausversuche zeigen:

Als Kulturgefäße dienten Plastikblumentöpfe mit 300 cm³ Inhalt und lehmigem Sand mit etwa 1,5 % Humus als Substrat. Die Samen der Testpflanzen wurden nach Arten getrennt flach eingesät. Bei Vorauflaufbehandlung wurden die Wirkstoffe unmittelbar danach auf die Erdoberfläche aufgebracht. Sie wurden hierbei in Wasser als Verteilungsmittel suspendiert oder emulgiert und mittels fein verteilender Düsen gespritzt. Die Aufwandmengen betrugen 3,0 kg Wirkstoff/ ha. Nach dem Aufbringen der Mittel wurden die Gefäße leicht beregnet, um Keimung und Wachstum in Gang zu bringen. Danach deckte man die Gefäße mit durchsichtigen Plastikhauben ab, bis die Pflanzen angewachsen waren. Diese Abdeckung bewirkte ein gleichmäßiges Keimen der Testpflanzen, sofern dies nicht durch die Wirkstoffe beeinträchtigt wurde.

Für die Nachauflaufbehandlung zog man die Testpflanzen je nach Wuchsform erst bis zu einer Wuchshöhe von 3 bis 15 cm an und behandelte sie danach. Die für die Nachauflaufenwendung benutzten Sojapflanzen sowie die Buschbohnen wurden in einem mit Torfmull (peat) angereicherten Substrat angezogen. Zur Nachauflaufbehandlung wurden entweder direkt gesäte und in den gleichen Gefäßen aufgewachsene Pflanzen ausgewählt, oder sie wurden erst als Keimpflanzen getrennt angezogen und einige Tage vor der Behandlung in die Versuchsgefäße verpflanzt. Die Aufwandmengen für die Nachauflaufbehandlung variierten je nach Wirkstoff. Sie betrugen 0,125 bzw. 0,25 kg Wirkstoff/ha. Eine Abdeckung unterblieb bei der Nachauflaufbehandlung.

30

Die Versuchsgefäße wurden im Gewächshaus aufgestellt, wobei für wärmeliebende Arten wärmere Bereiche (20 bis 35°C) und für solche gemäßigter Klimate 10 bis 25°C bevorzugt wurden. Die Versuchsperiode erstreckte sich über 2 bis 4 Wochen. Während dieser Zeit wurden die Pflanzen gepflegt

35

und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen ausgewertet. Bewertet wurde nach einer Skala von 0 bis 100. Dabei bedeutet 100 kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung zumindest der oberirdischen Teile.

5

Die in den Gewächshausversuchen verwendeten Pflanzen setzen sich aus folgenden Arten zusammen:

10 Alopecurus myosuroides (Ackerfuchsschwanz), Avena fatua (Flughäfer), Beta vulgaris (Zuckerrübe), Echinochloa crus-galli (Hühnerhirse), Glycine max. (Soja), Gossypium hirsutum (Baumwolle), Lolium multiflorum (Ital. Raygras), Setaria faberii (Borstenhirse), Sorghum halepense (Sudan-gras), Triticum aestivum (Weizen), Setaria italica (Kolben-
15 hirse).

Bei Voraufaufanwendung zeigen beispielsweise die Verbindungen 1, 2, 9, 11, 12, 13, 20, 48 und 61 mit 3,0 kg Wirkstoff/ha eine sehr gute herbizide Wirkung gegen Grasarten.

20

Bei Nachaufaufanwendung bekämpft beispielsweise Verbindung Nr. 21 mit 0,25 kg Wirkstoff/ha grasartige unerwünschte Pflanzen, ohne die breitblättrigen Kulturpflanzen zu schädigen, und Verbindung Nr. 47 schädigt selektiv mit
25 0,125 kg/ha unerwünschte Gräser in Weizen.

30

In Anbetracht der Verträglichkeit und der Vielseitigkeit der Applikationsmethoden können die erfindungsgemäßen Verbindungen noch in einer weiteren Zahl von Kulturpflanzen zur Beseitigung unerwünschter Wildgräser oder grasartiger Kulturpflanzen, sofern sie an gewissen Standorten unerwünscht sind, eingesetzt werden. In Betracht kommen beispielsweise folgende Kulturen:

35

	<u>Botanischer Name</u>	<u>Deutscher Name</u>
	Allium cepa	Küchenzwiebel
	Ananas comosus	Ananas
	Arachis hypogaea	Erdnuß
5	Asparagus officinalis	Spargel
	Beta vulgaris spp. altissima	Zuckerrübe
	Beta vulgaris spp. rapa	Futterrübe
	Beta vulgaris spp. esculenta	Rote Rübe
	Brassica napus var. napus	Raps
10	Brassica napus var. napobrassica	Kohlrübe
	Brassica napus var. rapa	Weißer Rübe
	Brassica rapa var. silvestris	Rübsen
	Camellia sinensis	Teestrauch
	Carthamus tinctorius	Saflor - Färberdistel
15	Carya illinoensis	Pekannußbaum
	Citrus limon	Zitrone
	Citrus maxima	Pampelmuse
	Citrus reticulata	Mandarine
	Citrus sinensis	Apfelsine, Orange
20	Coffea arabica (Coffea canephora, Coffea liberica)	Kaffee
	Cucumis melo	Melone
	Cucumis sativus	Gurke
	Daucus carota	Möhre
25	Elaeis guineensis	Ölpalme
	Fragaria vesca	Erdbeere
	Glycine max	Sojabohne
	Gossypium hirsutum (Gossypium arboreum Gossypium herbaceum Gossypium vitifolium)	Baumwolle
30	Helianthus annuus	Sonnenblume
	Helianthus tuberosus	Topinambur
	Hevea brasiliensis	Parakautschukbaum

3230087

BASF Aktiengesellschaft

- 24 - 27.

O. Z. 0050/36094

	Botanischer Name	Deutscher Name
	<i>Hordeum vulgare</i>	Gerste
	<i>Humulus lupulus</i>	Hopfen
	<i>Ipomoea batatas</i>	Süßkartoffeln
5	<i>Juglans regia</i>	Walnußbaum
	<i>Lactuca sativa</i>	Kopfsalat
	<i>Lens culinaris</i>	Linse
	<i>Linum usitatissimum</i>	Faserlein
	<i>Lycopersicon lycopersicum</i>	Tomate
10	<i>Malus</i> spp.	Apfel
	<i>Manihot esculenta</i>	Maniok
	<i>Medicago sativa</i>	Luzerne
	<i>Mentha piperita</i>	Pfefferminze
	<i>Musa</i> spp.	Obst- und Mehlbanane
15	<i>Nicotiana tabacum</i> (<i>N. rustica</i>)	Tabak
	<i>Olea europaea</i>	Ölbaum
	<i>Oryza sativa</i>	Reis
	<i>Phaseolus lunatus</i>	Mondbohne
20	<i>Phaseolus mungo</i>	Erdbohne
	<i>Phaseolus vulgaris</i>	Buschbohnen
	<i>Petroselinum crispum</i> spp. <i>tuberosum</i>	Wurzpetersilie
	<i>Picea abies</i>	Rotfichte
25	<i>Abies alba</i>	Weißtanne
	<i>Pinus</i> spp.	Kiefer
	<i>Pisum sativum</i>	Gartenerbse
	<i>Prunus avium</i>	Süßkirsche
	<i>Prunus domestica</i>	Pflaume
30	<i>Prunus duscis</i>	Mandelbaum
	<i>Prunus persica</i>	Pfirsich
	<i>Pyrus communis</i>	Birne
	<i>Ribes sylvestre</i>	Rote Johannisbeere
	<i>Ribes uva-crispa</i>	Stachelbeere
35	<i>Ricinus communis</i>	Rizinus

	<u>Botanischer Name</u>	<u>Deutscher Name</u>
	Saccharum officinarum	Zuckerrohr
	Secale cereale	Roggen
	Sesamum indicum	Sesam
5	Solanum tuberosum	Kartoffel
	Sorghum dochna	Zuckerhirse
	Spinacia oleracea	Spinat
	Theobroma cacao	Kakaobaum
	Trifolium pratense	Rotklee
10	Triticum aestivum	Weizen
	Vaccinium corymbosum	Kulturheidelbeere
	Vaccinium vitis-idaea	Preißelbeere
	Vicia faba	Pferdebohnen
	Vigna sinensis (V. unguiculata)	Kuhbohne
15	Vitis vinifera	Weinrebe

Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können die Cyclohexan-1,3-dion-
derivate der Formel I mit zahlreichen Vertretern anderer
20 herbizider oder wachstumsregulierender Wirkstoffgruppen
gemischt und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise
kommen als Mischungspartner Diazine, 4H-3,1-Benzoxazin-
derivate, Benzothiadiazinone, 2,6-Dinitroaniline, N-Phe-
nylcarbamate, Thiolcarbamate, Halogencarbonsäuren, Tri-
25 azine, Amide, Harnstoffe, Diphenylether, Triazinone, Ura-
cile, Benzofuranderivate und andere in Betracht.

Außerdem ist es nützlich, die neuen Verbindungen allein
oder in Kombination mit anderen Herbiziden auch noch mit
30 weiteren Pflanzenschutzmitteln gemischt gemeinsam auszu-
bringen, beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von
Schädlingen oder phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien.
Von Interesse ist ferner die Mischbarkeit mit Mineralsalz-
lösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- und Spuren-

13 08 87

3230087

BASF Aktiengesellschaft

- 28 - 29.

O.Z. 0050/36094

elementmängeln eingesetzt werden. Es können auch nicht-
phytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.

5

10

15

20

25

30

35